

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-118070

(43)公開日 平成7年(1995)5月9日

(51)Int.Cl.⁹
C 0 4 B 35/584

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 35/ 58
1 0 2 . F
1 0 2 . J

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-266154

(22)出願日 平成5年(1993)10月25日

(71)出願人 000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(72)発明者 池田 功
神奈川県横浜市鶴見区末広町2の4 株式
会社東芝京浜事業所内
(72)発明者 小松 通泰
神奈川県横浜市鶴見区末広町2の4 株式
会社東芝京浜事業所内
(74)代理人 弁理士 須山 佐一

(54)【発明の名称】 窒化ケイ素系セラミックス焼結体

(57)【要約】

【目的】 窒化ケイ素本来の特性である強度、耐摩耗性、耐熱性等を損なうことなく、さらに酸やアルカリ等の化学薬品に対して優れた耐薬品性(耐腐食性)を示す窒化ケイ素系セラミックス焼結体を提供する。

【構成】 構成元素として、マグネシウムを0.1~1.5重量%、アルミニウムを0.1~2.5重量%、炭素を0.01~6重量%、酸素を0.2~5重量%の範囲で含み、残部が実質的にケイ素、窒素および不純物からなる窒化ケイ素系セラミックス焼結体である。このようなセラミックス焼結体は、 $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネル構造体を0.5~6重量%、炭化ケイ素を0.1~20重量%、酸化ケイ素を1重量%以下、残部が実質的に窒化ケイ素からなるセラミックス混合体を、焼成することにより得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 構成元素として、マグネシウムを0.1～1.5重量%、アルミニウムを0.1～2.5重量%、炭素を0.01～6重量%、酸素を0.2～5重量%の範囲で含み、残部が実質的にケイ素、窒素および不純物からなることを特徴とする窒化ケイ素系セラミックス焼結体。

【請求項2】 請求項1記載の窒化ケイ素系セラミックス焼結体において、

前記セラミックス焼結体は、その構成元素として、さらにチタニウム、ハフニウム、タンゲステンから選ばれる少なくとも1種を0.1～3.8重量%の範囲で含むことを特徴する窒化ケイ素系セラミックス焼結体。

【請求項3】 $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネル構造体を0.5～6重量%、炭化ケイ素を0.1～20重量%、酸化ケイ素を1重量%以下含み、残部が実質的に窒化ケイ素からなるセラミックス混合体を、焼成してなることを特徴とする窒化ケイ素系セラミックス焼結体。

【請求項4】 請求項3記載の窒化ケイ素系セラミックス焼結体において、

前記セラミックス混合体は、さらに、チタニウム、ハフニウム、タンゲステンの酸化物および炭化物から選ばれる少なくとも1種の化合物を0.1～4重量%の範囲で含むことを特徴する窒化ケイ素系セラミックス焼結体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、窒化ケイ素系セラミックス焼結体に関する。

【0002】

【従来の技術】 窒化ケイ素を主成分とするセラミックス焼結体は、優れた耐熱性を示し、かつ熱膨張係数が小さいため、耐熱衝撃性にも優れる等の諸特性を有することから、従来の耐熱合金に代わる高温構造用材料として、エンジン部品、製鋼用機械部品等への応用が試みられている。また、耐摩耗性にも優れていることから、摺動部材や切削工具としての実用化も図られている。

【0003】 通常、窒化ケイ素は難焼結性のセラミックス材料であるため、焼結助剤として希土類酸化物や酸化アルミニウム等を原料粉末に所定量添加して焼結性を改善し、緻密で高強度なセラミックス焼結体を得ている。例えば、窒化ケイ素系セラミックスの焼結組成としては、 $Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3$ 系、 $Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 - AlN$ 系、 $Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 - Ti, Mg, Zr$ 等の酸化物系等が知られている。

【0004】 上記焼結組成における酸化イットリウム等の希土類酸化物や酸化アルミニウムを添加して形成した窒化ケイ素系セラミックス焼結体は、焼結性が向上して緻密化が促進され、機械的強度特性にも優れたものとなる。また、窒化アルミニウムや酸化チタン等の複数種の化合物を組合せたものを添加する等によって、高温での機械的特性、耐摩耗性を改善するように工夫されてい

る。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記組成を有する窒化ケイ素系セラミックス焼結体は、いずれも酸やアルカリ等の化学薬品に対する耐腐食性が不十分であり、薬品が混在する環境下で使用する構造材料として採用した場合には、所定の耐久性や信頼性が得られないという問題があった。一方、耐薬品性に優れた材料として、 β -サイアロンを原料とする焼結体も広く使用されているが、機械的特性が不十分であるため、適用範囲が狭く限定されるという欠点があった。

【0006】 例えれば、近年、化学物質が存在する環境下で使用可能な耐熱性部材や耐摩耗性部材に対する需要が増加しており、このような用途には従来用いられてきた耐食・耐熱合金や耐熱超硬合金等では対応が困難であるため、耐熱性や耐摩耗性等が金属より優れるだけでなく、耐薬品性（耐腐食性）にも優れたセラミックス部材の出現が強く望まれている。

【0007】 本発明は、このような課題に対処するためになされたもので、窒化ケイ素本来の特性である強度、耐摩耗性、耐熱性等を損なうことなく、さらに酸やアルカリ等の化学薬品に対して優れた耐薬品性（耐腐食性）を示す窒化ケイ素系セラミックス焼結体を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段と作用】 本発明者らは、上記目的を達成するために、添加助剤の種類および量について種々検討した結果、少なくとも $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネル構造体と炭化ケイ素とを添加助剤として窒化ケイ素原料に適量配合することによって、耐薬品性に優れると共に、強度劣化等が少ない窒化ケイ素系セラミックス焼結体が得られることを見出した。

【0009】 本発明は、上記知見に基いてなされたもので、本発明の窒化ケイ素系セラミックス焼結体は、構成元素として、マグネシウムを0.1～1.5重量%、アルミニウムを0.1～2.5重量%、炭素を0.01～6重量%、酸素を0.2～5重量%の範囲で含み、残部が実質的にケイ素、窒素および不純物からなることを特徴とする。また、上記窒化ケイ素系セラミックス焼結体において、前記セラミックス焼結体は、その構成元素として、さらにチタニウム、ハフニウム、タンゲステンから選ばれる少なくとも1種を0.1～3.8重量%の範囲で含むことを特徴としている。

【0010】 また、本発明を出発原料組成から規定した窒化ケイ素系セラミックス焼結体は、 $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネル構造体を0.5～6重量%、炭化ケイ素を0.1～20重量%、酸化ケイ素を1重量%以下含み、残部が実質的に窒化ケイ素からなるセラミックス混合体を、焼成してなることを特徴としている。また、さらにチタニウム、ハフニウム、タンゲステンの酸化物および炭化物から選

ばれる少なくとも 1種の化合物を 0.1～4重量% の範囲で含むセラミックス混合体を焼成してなることを特徴としている。

【0011】本発明の窒化ケイ素系セラミックス焼結体の製造時において、窒化ケイ素原料に添加される $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネル構造体は、焼結促進剤として機能するばかりでなく、特に薬品に対して強い耐性を示す粒界相を形成して、焼結体の耐薬品性を向上させるものである。このため、原料粉末中に 0.5～6重量% の範囲で添加される。その添加量が 0.5重量% 未満の場合には、焼結体の緻密化が不十分となり、窒化ケイ素本来の特性が損われる。一方、6重量% を超えると、耐薬品性が逆に低下はじめる。特に好ましい添加量は 2～5重量% の範囲である。

【0012】また、本発明において窒化ケイ素原料に添加する他の成分としての炭化ケイ素は、耐薬品性を高める効果を発揮するのみでなく、窒化ケイ素系セラミックスの機械的特性、特に硬度の向上に寄与し、焼結体の高剛性化を達成するものである。また、薬品中等の無潤滑環境下においては、摩擦抵抗の軽減にも効果を示すものであり、原料粉末中に 0.1～20重量% の範囲で添加される。炭化ケイ素の添加量が 0.1重量% 未満であると、機械的特性の改善効果および摩擦抵抗の低減効果が不十分であり、一方20重量% を超えると、焼結性を阻害する。より好ましい添加量は 1～10重量% の範囲である。

【0013】さらに、本発明において窒化ケイ素原料に添加する他の成分としての酸化ケイ素は、窒化ケイ素粒子と各種添加助剤との結合を強固にし、耐薬品性を高める効果を示すものである。酸化ケイ素は必ずしも添加しなければならないものではないが、上記したような効果を得る上で添加することが望ましく、その際の添加量は 1重量% 以下とする。添加量が 1重量% を超えると、焼結性を阻害する。より好ましい添加範囲は 0.2～0.6重量% である。

【0014】本発明で用いるセラミックス混合体においては、上記した各添加助剤の他に、さらに Ti 、 Hf および W の酸化物および炭化物から選ばれる少なくとも 1種の化合物を 0.1～4重量% の範囲で添加することができる。これらの Ti 、 Hf 、 W の化合物は、 $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネル構造体と相乗的に作用し、緻密化を促進する焼結促進剤として機能する上に、焼結後において高融点の化合物となって、単独で粒子として焼結体組織内に分散する形態を示し、焼結体の強度および耐摩耗性を向上させる効果を有する。上記 Ti 、 Hf 、 W の化合物は、原料粉末中に 0.1～4重量% の範囲で添加することができる。添加量が 0.1重量% 未満のときは、焼結性の促進および強度特性の改善効果が少なく、一方 4重量% を超えると、耐薬品性が低下してしまう。焼結体の機械的強度、耐薬品性を保持するためには、1～2重量% の範囲で添加することがより好ましい。

【0015】本発明の窒化ケイ素系セラミックス焼結体における各構成元素の含有量は、上記した各添加成分の添加量規定と同様な理由から規定されたものであり、 Mg の含有量が 0.1重量% 未満であったり、 Al の含有量が 0.1重量% 未満であると、良好な耐薬品性を付与することができないと共に、焼結体の密度低下をもたらし、一方 Mg の含有量が 1.5重量% を超えたり、 Al の含有量が 2.5重量% を超えると、逆に耐薬品性が低下してしまう。これらは、基本的には $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネル構造体を構成し得るような比率で含有されているものであるが、焼結過程等において多少変動するものである。0の含有量範囲は、上記 Mg と Al の含有量の理由に準ずるものである。また、 C は炭化ケイ素として添加されたものであり、 C の含有量が 0.01重量% 未満であると、機械的特性や耐薬品性を十分に高めることができず、一方 6重量% を超えると、焼結体の密度低下をもたらす。 Ti 、 Hf 、 W に關しても同様である。

【0016】本発明の窒化ケイ素系セラミックス焼結体は、例えば以下に示すような製造方法により作製される。

【0017】すなわち、窒化ケイ素原料に $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネル構造体、炭化ケイ素、酸化ケイ素、さらには必要に応じて、 Ti 、 Hf 、 W の酸化物および炭化物から選ばれる少なくとも 1種の化合物を所定量添加し、原料混合体を調製する。次いで、得られた原料混合体を金型プレス等の汎用の成形法によって所望形状の成形体（セラミックス混合物成形体）とした後、この成形体を窒素ガスまたはアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気中で、1700～1800℃程度の温度で所定時間焼結する。なお、上記焼結操作は、常圧焼結法によっても、あるいはその他の焼結法、例えばホットプレス法、雰囲気加圧法、熱間静水圧法（HIP）等を適用して実施してもよい。いずれの焼結法においても緻密で機械的強度が高く、特に酸やアルカリ等の化学的薬品が混在する使用環境下において、耐薬品性（耐腐食性）に優れた窒化ケイ素系セラミックス焼結体が得られる。

【0018】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0019】実施例 1

40 平均粒径 0.7 μm の α 相型窒化ケイ素粉末 92重量% と、平均粒径 0.8 μm の $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネル構造体粉末 4重量% と、平均粒径 0.5 μm の炭化ケイ素粉末 3.4重量% と、平均粒径 0.7 μm の酸化ケイ素粉末 0.6重量% との混合物を、エタノールを溶媒としてボールミルで 48 時間混合し、均一な原料混合体を作製した。

【0020】次に、得られた原料混合体に有機バインダを所定量添加して均一に混合した後、1000kgf/cm² の成形圧力で加圧成形し、50×50×5mm の成形体を作製した。次いで、得られた成形体を温度 500℃ の窒素ガス雰囲気中で脱脂した後、この脱脂体を窒素ガス雰囲気中に

て、1800°Cで2時間常圧焼結し、窒化ケイ素系セラミックス焼結体を得た。

【0021】一方、本発明との比較として、上記実施例1において、MgO・Al₂O₃スピネル構造体粉末の代わりに、平均粒径0.9μmの酸化イットリウム粉末を2重量%と平均粒径0.9μmの酸化アルミニウム粉末2重量%を添加する以外は、実施例1と同一条件で、混合、成形、脱脂、焼結を行って、窒化ケイ素系セラミックス焼結体（比較例1）を得た。

【0022】こうして得た実施例1および比較例1による各窒化ケイ素系セラミックス焼結体について、密度、

	相対密度 (%)	曲げ強度 (kgf/mm ²)	破壊韌性値 (MPa m ^{1/2})	HCl浸漬後 重量減 (%)	HCl浸漬後曲げ 強度 (kgf/mm ²)
実施例1	99.8	103	8.8	0.009	94
比較例1	99.8	100	8.8	0.105	60

表1の結果が示すように、実施例1の窒化ケイ素系セラミックス焼結体は、曲げ強度、破壊韌性値等の機械的特性が優れていると共に、浸漬処理後の特性についても、比較例1の酸化イットリウム添加系の焼結体よりも重量減が少なく、機械的特性にも優れていることが判明した。

【0024】実施例2～15、比較例2～5
実施例1で使用した窒化ケイ素粉末、MgO・Al₂O₃スピネル構造体粉末、炭化ケイ素粉末、酸化ケイ素粉末、およびTi、Hf、Wの酸化物または炭化物粉末を、表2に示す組成比となるように調合して原料混合体をそれぞれ調製した。次いで、得られた各原料混合体を実施例1と

常温における曲げ強度および破壊韌性値を測定した。また、耐薬品性を評価するために、各試料をそれぞれ30%濃度のHCl溶液に浸漬し、90°Cで100時間加熱処理し、処理後における重量減および曲げ強度を測定した。それらの結果を表1に示す。なお、実施例1による窒化ケイ素系セラミックス焼結体中に含まれる構成元素は、Mg 0.7重量%、Al 1.5重量%、O 2.5重量%、C1.0重量%、Si 57.5重量%、N 36.8重量%、不純物(Fe等) 0.01重量%であった。

【0023】

【表1】

10

同一条件で成形、脱脂、焼結して、それぞれ窒化ケイ素系セラミックス焼結体を作製した。

【0025】一方、比較例2～5として、炭化ケイ素を過剰に添加したもの、MgO・Al₂O₃スピネル構造体を過剰に添加したもの、酸化ケイ素を過剰に添加したもの、酸化チタニウムを過剰に添加したものをそれぞれ調製し、実施例1と同一条件で原料混合から焼結操作を実施し、それぞれ窒化ケイ素系セラミックス焼結体を作製した。

【0026】

【表2】

20

30

40

50

		原料組成(重量%)			
		Si ₃ N ₄	スピネル	SiC	他成分
実施例	2	91.5	4	5	SiO ₂ :0.5
	3	79.5	5	15	SiO ₂ :0.5
	4	95.0	3	1.5	SiO ₂ :0.5
	5	91.2	3	5	SiO ₂ :0.8
	6	92.8	3	4	SiO ₂ :0.2
	7	92.2	4	4	—
	8	82.0	6	12	—
	9	95.0	1.5	3	SiO ₂ :0.5
	10	90.6	3	5	SiO ₂ :0.4,TiO ₂ :1
	11	88.2	3	5	SiO ₂ :0.3,TiO ₂ :3.5
	12	93.8	3	3	TiO ₂ :0.2
	13	91.0	4	3	SiO ₂ :0.5,TiC:1.5
	14	89.0	4	5	SiO ₂ :0.5,WC:1.5
	15	90.0	4	4	SiO ₂ :0.5,HfO ₂ :1.5
比較例	2	64.5	5	30	SiO ₂ :0.5
	3	84.5	10	5	SiO ₂ :0.5
	4	90.0	3	5	SiO ₂ :2.0
	5	83.5	3	5	SiO ₂ :0.5,TiO ₂ :8

こうして得た実施例2～15および比較例2～5の各窒化ケイ素系セラミックス焼結体について、実施例1と同一条件で、密度、密度、曲げ強度、硬度をそれぞれ測定すると共に、浸漬処理を実施して各試料の重量減および曲げ強

度を測定した。それらの結果を表3に示す。

【0027】

【表3】

		相対 密度 (%)	曲げ強度 (kgf/mm ²)	破壊靭性値 (MPa m ^{1/2})	硬度	HCl浸漬後 重量減 (%)	HCl浸漬後 曲げ強度 (kgf/mm ²)
実 施 例	2	99.8	110	6.9	1520	0.006	100
	3	99.7	100	6.8	1560	0.009	92
	4	99.8	108	6.8	1500	0.005	97
	5	99.7	105	6.7	1490	0.005	98
	6	99.8	110	6.8	1500	0.010	94
	7	99.8	109	7.0	1510	0.013	94
	8	99.8	115	6.9	1550	0.016	92
	9	99.6	103	6.7	1500	0.004	92
	10	99.8	117	6.9	1520	0.007	99
	11	99.7	125	7.0	1500	0.020	97
	12	99.8	108	7.0	1490	0.017	93
	13	99.7	112	7.1	1520	0.008	95
	14	99.8	116	7.1	1550	0.006	100
	15	99.8	110	7.2	1500	0.006	97
比 較 例	2	95.5	82	6.2	1620	0.019	71
	3	99.8	115	7.1	1490	0.042	78
	4	97.0	88	6.4	1430	0.020	79
	5	99.8	110	7.0	1510	0.045	72

表3に示す結果から明らかなように、スピネル構造体と炭化ケイ素と、必要に応じて酸化ケイ素とTi、Hf、Wの酸化物または炭化物を所定量添加した実施例2～15の各焼結体は、いずれも高い機械的特性を示し、かつ耐薬品性に優れていることが確認された。

【0028】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の窒化ケイ素系セラミックス焼結体によれば、特にスピネル構造体により焼結体組織に耐薬品性を有する粒界相が形成され

るため、耐腐食性を向上させることができると共に、窒化ケイ素焼結体本来の耐摩耗性等を損なうことなく、機械的特性も改善することができる。従って、ガスタービン部品等を構成していた従来の耐食・耐熱合金や耐食超硬合金等に代わる高強度耐摩耗性・耐薬品性部材等として極めて有用な窒化ケイ素系セラミックス焼結体を提供することが可能となる。

【0029】